

10. R. H. Gerke: Journ. Am. Chem. Soc. 44, (1922), 1684.
11. W. R. Carmody: Journ. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 2905.
12. G. Scatchard és R. E. Tefft: Journ. Am. Chem. Soc. 52, (1930), 2272.
13. G. N. Lewis és M. Randall: Thermodynamik, J. Springer, Wien, (1927), 391.
14. C. Krahmer: Z. Elektrochem. 26, (1926), 97.
15. A. Classen: Qualytätive Analyse durch Elektroanalyse, J. Springer, Berlin. (1927), 223.
16. F. H. Getman: Journ. Am. Chem. Soc. 40, (1918), 613.
17. Th. W. Richards és R. Garrod: Z. phys. Chem. 72, (1910), 174.
18. V. Cupr: Z. anorg. u. allgem. Chem. 198, (1931) 310.
19. Markovits I.: Bölcsészeti doktori értekezés, Szeged, 1936.

M. kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen  
Vegytani Intézete Szeged.

Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

## Hőmérséklet hatása cobalto- és nickelsók absorptios szinképére.

Írta: GYULAI LÁSZLÓ.

### 1. Bevezetés.

Az általános és szervetlen vegytani intézetben végzett vizsgálatok szerint a cobalto- és nickelsók absorptios szinképe különféle neutralis só, továbbá anorganicus savat, illetőleg bázist tartalmazó közegben jellemző módon változik meg. Kiss és Gerendás (1, 2) a fellépő változásokat részben a közeg által okozott Stark-hatásra vezetik vissza, részben iondeformatioval és dehydratatioval, illetőleg a dehydratatiót követő complexképződéssel magyarázzák. Egyuttal rámutatnak arra, hogy a fenti hatások rendszerint egyszerre lépnek fel.

Így kíváncsnak látszik, hogy a közeg összetételén kívül annak hőmérsékletét is lehetőleg tág határok között változtassuk. Várható ugyanis, hogy ezek a vizsgálatok a chromophor szerkezete és fényelnyelő képessége közti összefüggést más oldalról világítják meg. Dolgozatom ilyen irányú kiegészítése óhajt lenni a fenti szerzők kutatásainak.

Meghatároztam  $0^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $50^\circ$  és  $75^\circ$  C-on  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , továbbá  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  különféle töménységű vízes és savas oldatainak absorptios színeképét. A látható részre vonatkozó adatokat a színekép ultraibolya részében szobahőmérsékleten végzett mérésekkel egészítettem ki.

## 2. Kísérleti eljárás mód.

A vizsgált oldatok absorptios görbéit a színekép jól látható területén  $430\text{ m}\mu$ -tól  $740\text{ m}\mu$ -ig a Schmidt és Haensch berlini cég által szállított König-Martens-féle nagy megvilágító berendezéssel ellátott spectrophotometerrel Martens és Grünbaum utasításai szerint (3) vettem fel. Az ocular beállítására szolgáló dob beosztásának calibratios görbáját He, Hg, A és Ne vonalai alapján készítettem. A készülék fényforrás felőli részét az észleléshez szükséges fényerősségnek megfelelően  $0,05$  és  $0,2\text{ mm}$ . közt változtattam, míg az ocularrés szélessége állandóan  $0,5\text{ mm}$ . volt.

Méréseimhez temperáló-köpennyel és hőmérővel ellátott cüvetákat használtam. A cüveták hossza az extinctio fokának megfelelően  $0,0985$ — $20,00\text{ cm}$ . között változott. Ezek közül a rövidebbek egy  $5,5\text{ cm}$ . hosszú temperáló-köpenybe voltak beilleszthetők, míg a  $20\text{ cm}$ . hosszúságú Schmidt és Haensch gyár által szállított cüvetta a temperáló-köpenybe volt beépítve.

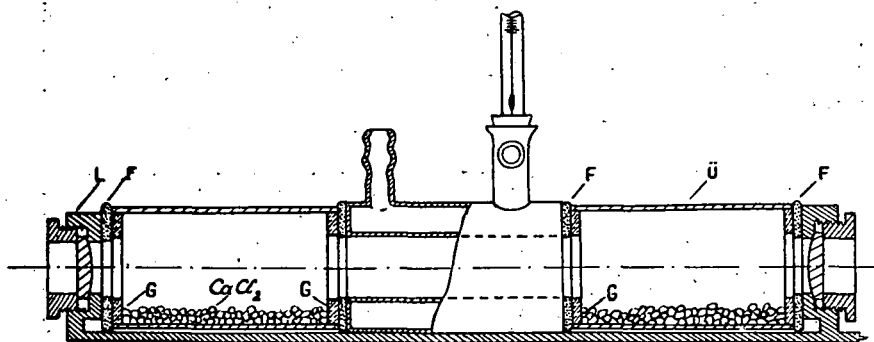
Állandó hőmérséklet biztosítására  $25^\circ$ ,  $50^\circ$  és  $75^\circ$  C-on Ostwald-féle toluolos thermoregulatorral ellátott vízthermostatot alkalmaztam, míg a  $0^\circ$  C-on végzett méréseknél  $15\text{ l}$ . ürtartalmú jégthermostatot használtam.  $50$  és  $75^\circ$  C-on a párolgás és hőkisugárzás csökkentése céljából a thermostat vizét paraffinolaj réteggel szigeteltem. A kellő hőmérsékletű vizet a temperáló-cüveták köpenyébe egy Luther-féle centrifugalszivattyúval juttattam. A vezetésre szolgáló gumicsöveket gondosan szigeteltem. Magasabb hőmérsékleteken végzett méréseknél, hogy a cüveták belseje tényleg a kívánt hőmérsékletet vegye fel, a temperáló-köpeny hosszához és a kívánt hőmérsékletéhez mérten a thermostat hőmérsékletét  $0,7$ — $1,5^\circ$  C-al emelni kellett.

$0^\circ$  C-on végzett méréseknél a cüveták zárólapijai a leülepedő vízpára az észlelést igen zavarja. Száraz időben a pára-

lecsapódás olyképen akadályozható meg, hogy ventilátor segítségével légáramot állítunk elő a cüvetták körül. Esős időben tapasztalataim szerint a páráképződést csak az 1. sz. ábrán látható berendezés segítségével akadályozhatjuk meg.

A temperáló-köpeny mindkét oldalához az azzal azonos átmérőjű üvegcsövet (Ü) gummikorongra (G) ragasztott filckorong (F) segítségével légmentesen illesztettem. Az üvegcsövek hosszát akként választottam meg, hogy azok a photometer lencserendszeréhez (L) légmentesen legyenek illeszthetők. Az üvegcsövek aljára kevés  $\text{CaCl}_2$ -ot helyeztem.

Tapasztalatom szerint az oldatok a kívánt hőmérsékletet a cüvetták betevésétől számított 10–15 percnyi állás után vesz fel. Ilyenkor a látótérnek kezdetben tapasztalható árnyé-



1. sz. ábra.

koltsága megszűnik. Mint zavaró hatást kell megemlítenem, hogy magasabb hőmérsékleten a cüvetták zárólapjain apró buborékok keletkeznek, melyek csak a cüvetták időnkinti gyenge kopogtatása által távolíthatók el.

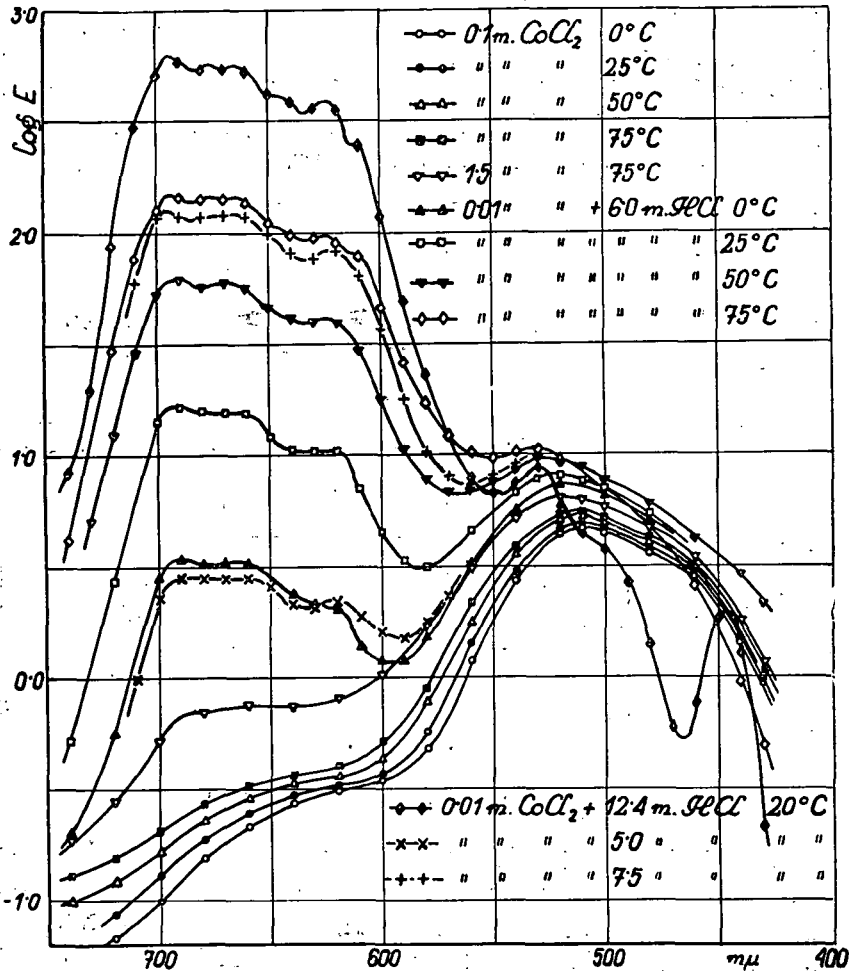
A molaris extinctio coefficientens (E) értékeit az

$$E = (\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2) / cd \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

képlet szerint számoltam ki, ahol  $\alpha_1$  és  $\alpha_2$  az észlelési adatok középértékeit, c a molaris koncentraciót, d a rétegvastagságot jelenti cm.-ekben. A cüvetták hosszának változtatásakor ugyanannál a hullámhossznál mindkét csővel végzett controllmérések szerint a Lambert-törvénytől való eltérés minden esetben a kísérleti hibák határán belül esett.

Az extinctio maximumok, ill. minimumok helyét a Kiss

és Gerendás (1) által ajánlott eljárás móddal, továbbá graphicus interpolatioval határoztam meg. Az ultraibolyában való mérési eljárás módot illetőleg utalok Kiss és Gerendás dolgozatára (4).



2. sz. ábra.

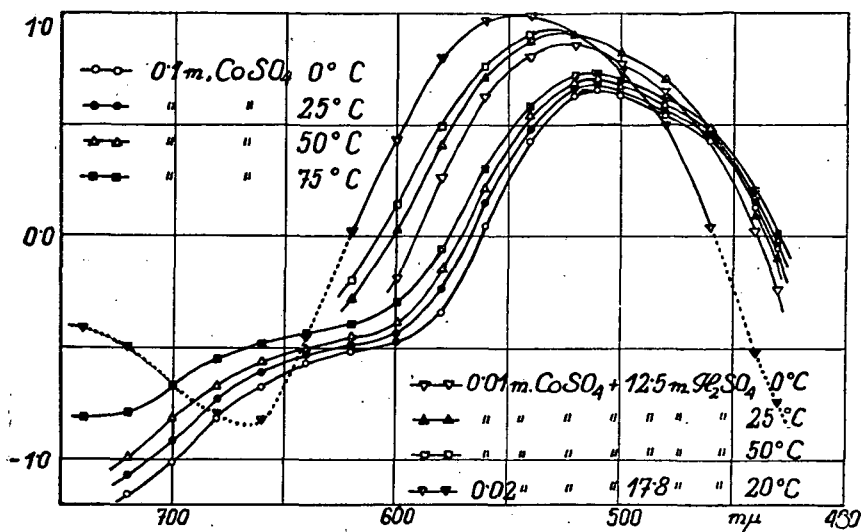
### 3. Anyagok.

Vizsgálataimhoz részben Merck, részben Kahlbaum-Schering-féle reínt nickelfrei jelzésű cobalto-, illetőleg reínt cobaltfrei jelzésű nickelsókat, részben pedig az intézetben p. a.

kiindulási anyagokból előállított cobalt- és nickelperchloratot használtam. A közeg gyanánt használt savak Merck-féle p. a. készítmények voltak.

Oldatkészítéshez lugos permanganatról ismét átdestillált vizet használtam, melyet foszlánymentes szűrőpapíron szűrtem. A destilláló berendezés jénai normalüvegből készült.

A törzsoldatokat gondosan szűrtem és töménységüket 0,1 %-os hibával elektroanalýissal ellenőriztem. A használt savak concentratioját részben titrimetricusan, részben Zeiss-féle merülő refractometerrel határoztam meg.



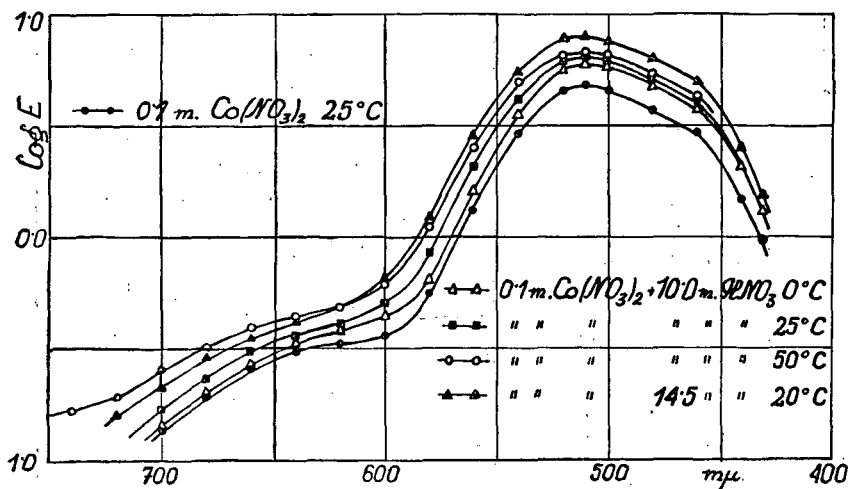
3. sz. ábra.

#### 4. A kísérleti adatok ismertetése.

E értékeit az 1.—10. sz. táblázatokban, míg a maximumok és minimumok adatait a 11. sz. táblázatban állítottam össze. Helykimérés céljából a táblázatok csak a színek látható részére vonatkozó E értékeket tartalmaznak. A 2.—9. sz. ábrák a  $\log E$  és hullámhossz értékeivel megadott absorptios görbéket tüntetik fel. Áttekinthetőség céljából a görbéknek együtt haladó és így egymást zavaró részeit csak egy ízben ábrázoltam.

0,1 m.  $CoCl_2$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$ -vizes oldatának E értékeit az 1., 2. és 3. sz. táblázat tünteti fel. Mivel az említett cobaltok absorptióját az előző szerzők (5, 6, 7, 8) különböző con-

centratio és hőmérséklet mellett mérték, azért adataik quantitative nem hasonlíthatók össze. Így összehasonlítható adatok nyerése végett szükségesnek láttam, hogy E értékeinek a hőmérséklet hatására bekövetkező változását azonos koncentrációs viszonyok mellett a színekép látható területén ismét vizsgálat tárgyává tegyem. A  $25^{\circ}\text{C}$ -on mért E értékek jól egyeznek Kiss és Gerendás (1) szobahőmérsékletre vonatkozó adataival. Az ábrákon jól látható, hogy az  $510\text{ m}\mu$  körüli absorptios sávnál E értékei a maximum helyén a hőmérséklet emelésekor kis mértékben nőnek. Ezenkívül a hosszabb hullámok felé a sáv



4. sz. ábra.

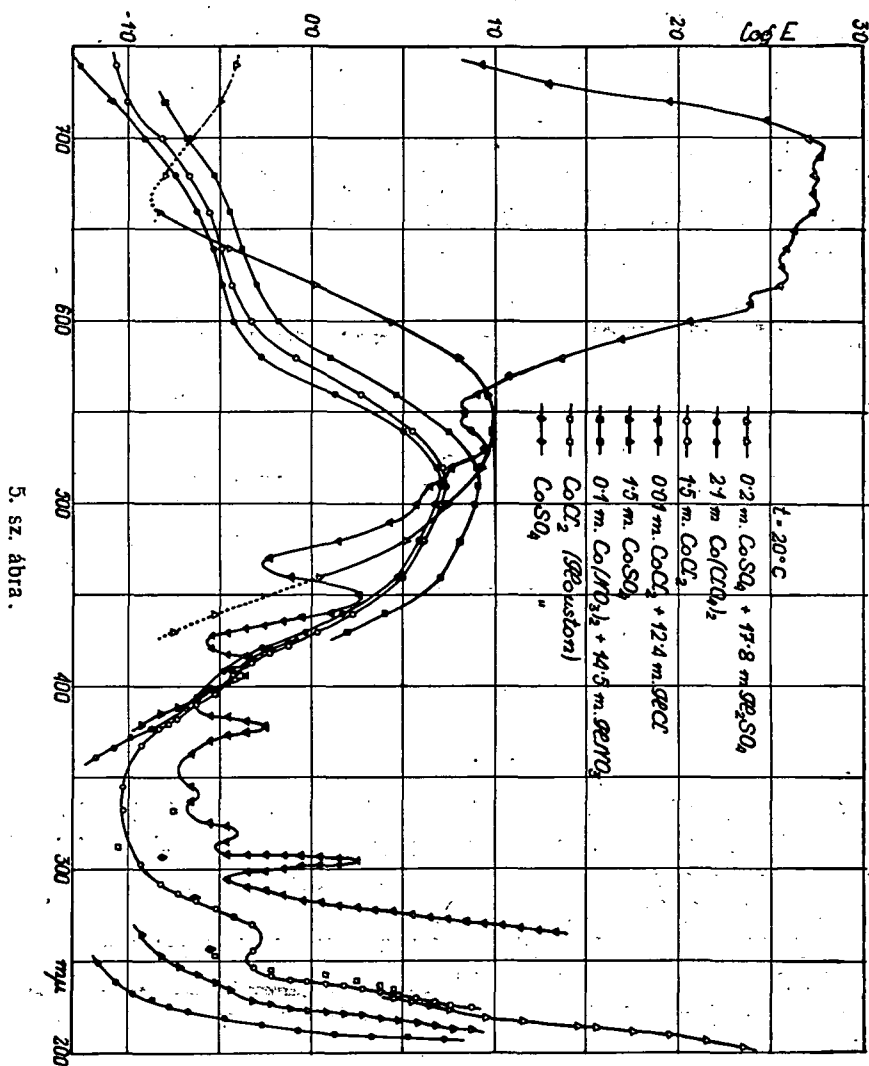
kiszélesedik és így a hőmérséklet emelésekor a vörös felé E értékei fokozatosan nőnek. Egyébként mindhárom sónál jól egyeznek az azonos hullámhosszra és hőmérsékletre vonatkozó E értékek (2. és 3. sz. ábra).

A töményebb oldatokban fellépő változásokat szintén az 1., 2., 3. sz. táblázat tünteti fel. Az alkalmazott koncentratio megfelel a legkevésbé oldódó  $\text{CoSO}_4$   $0^{\circ}\text{C}$ -on való oldhatóságának.

$1,5\text{ m. CoSO}_4$ - és  $\text{Co(NO}_3)_2$ -nál E értékei a kísérleti hibák határán belül egyeznek a  $0,1\text{ m.}$  oldatok adataival. Kisebb eltérés jelentkezik  $1,5\text{ m. CoCl}_2$ -nál  $0^{\circ}\text{C}$ -on, míg  $75^{\circ}\text{C}$ -on  $690$  és  $660\text{ m}\mu$  körül új maximumok jelennek meg (2. ábra).

Különösen szembeszökő ezen maximumok kialakulása és

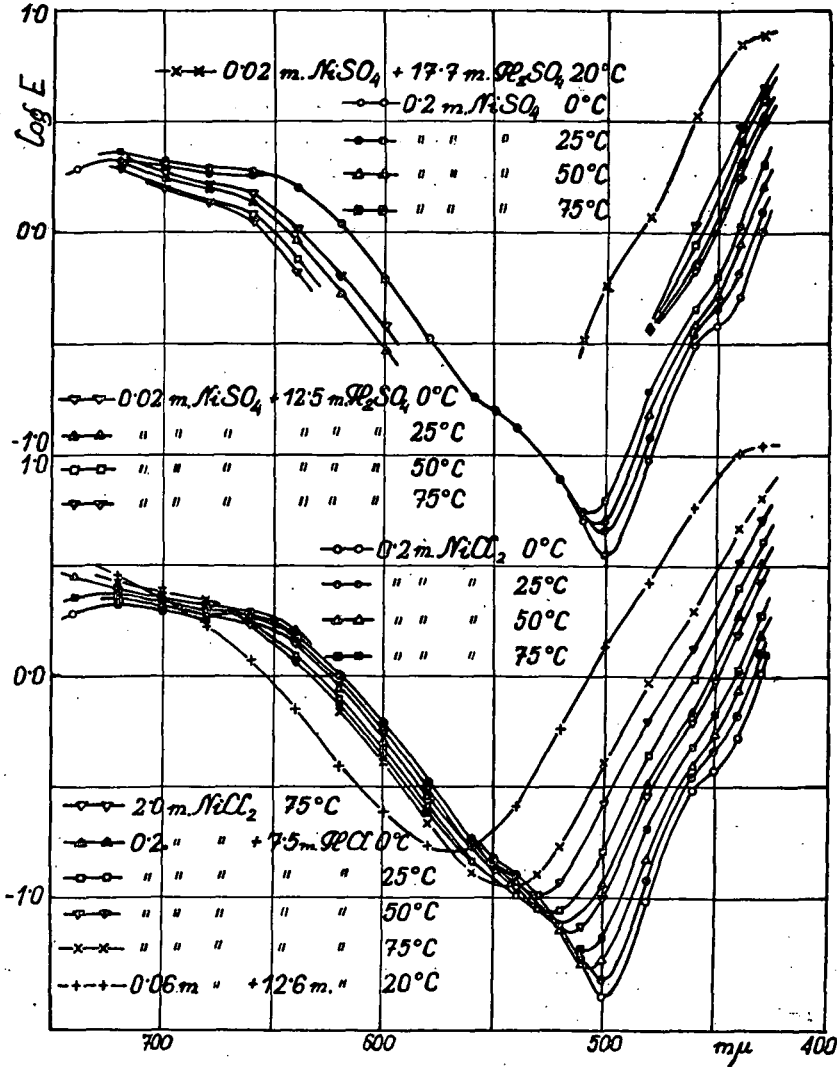
a hőmérséklet növelésével verticalis irányban való elmozdulása 0,01 m.  $\text{CoCl}_2$  6 m. HCl-as oldatánál (7. sz. tábl., 2. sz. ábra). Az oldat színe 0° C-on vöröses-ibolya, míg 50 és 75° C-on



mindinkább kékes árnyalatú. E értékei 580 és 740  $m\mu$  között a hőmérséklet emelésével rendkívüli mértékben nőnek, viszont a maximumok helye nem változik. Az 510  $m\mu$  körül levő sáv maximuma mindinkább a hosszabb hullámok felé tolódik el. Összehasonlítás céljából feltüntettem a Kiss és Gerendás (4)

által 0,01 m.  $\text{CoCl}_2$  5 és 7,5 m.  $\text{HCl}$ -ban szobahőmérsékleten felvett abszorptios görbéinek 550—710  $\text{m}\mu$  közötti részét is. 50° C

7. sz. ábra.

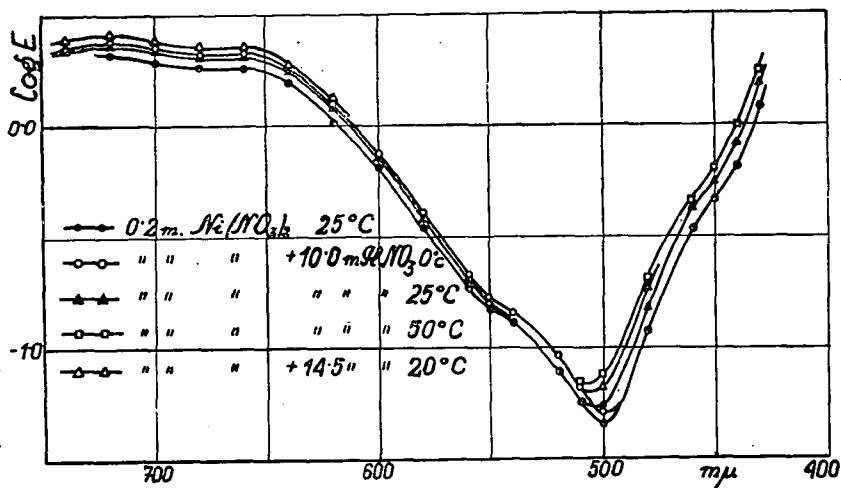


6. sz. ábra.

felett a színképnek 430—500  $\text{m}\mu$  közötti részében a kezdetben 0—50° C között növekvő  $E$  értékek erősen csökkennek. Hasonló

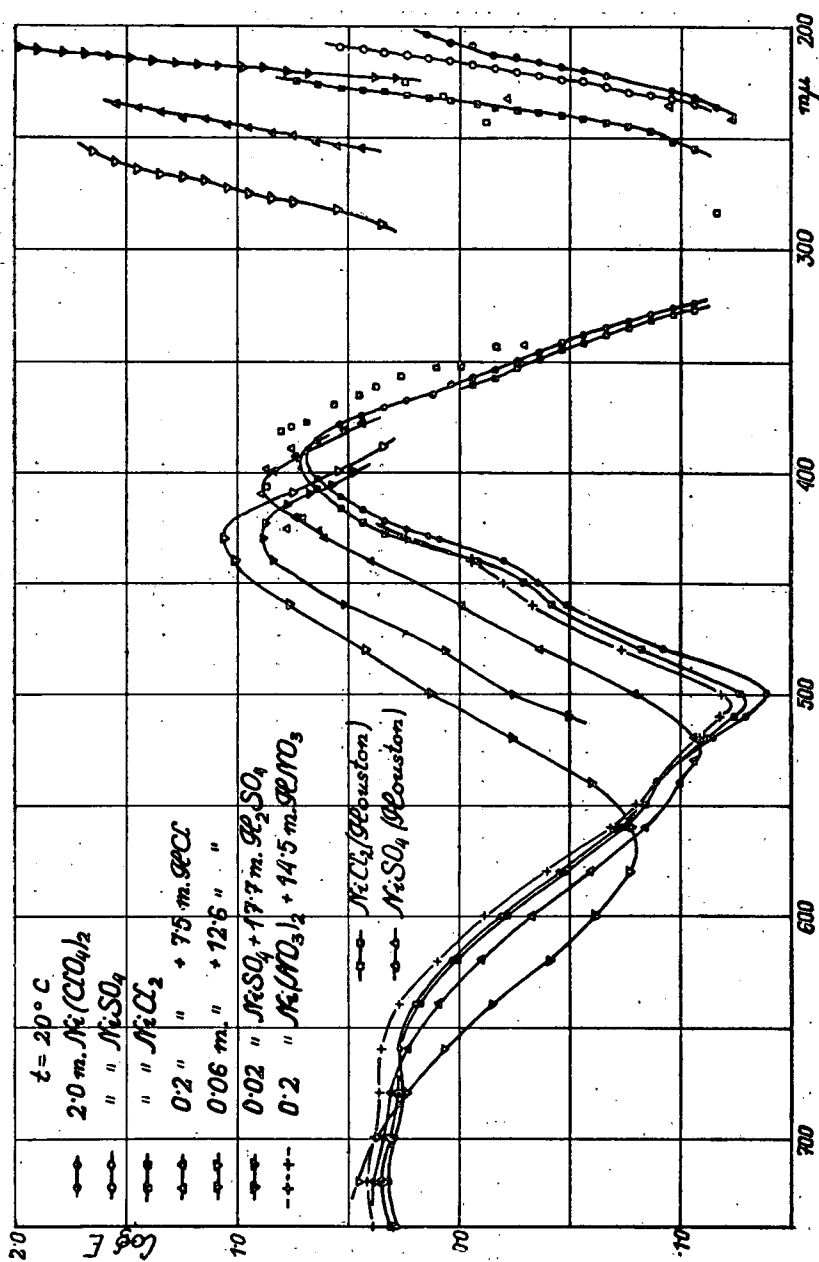


jelenségekről számolnak be dolgozatukban Rohde és Vogt is (9). Ezenkívül E értékeinek hasonló változása áll be 10 n.  $\text{CaCl}_2$ -oldatban is (1). Sósavas oldatok esetén a különböző hőmérsékletekhez tartozó görbék azonban nem adnak állandó metszéspontot. 0,01 m.  $\text{CoCl}_2$ -nál 12,4 m.  $\text{HCl}$ -ban a vörösben structurát mutató görberész tovább tolódik el verticalis irányban, míg 430—550  $\text{m}\mu$  között igen jellegzetes új sávok jelennek meg. A görbe lefutása azonos a Brode által tömény sósavban igen részletesen felvett görbéével (10). A kísérleti adatok kisebb-fokú eltérését valószínűleg az alkalmazott sósavconcentratio különbsége okozza.



8. sz. ábra.

Kiss és Gerendás (1) 0,01 m.  $\text{CoSO}_4$ -ot 5 m. kénsavban oldva, az abszorptios görbe igen csekély eltolódásáról számolnak be, míg 12,5 m. kénsavban nagyobb eltérést találtak. 17,8 m. kénsavban oldott  $\text{CoSO}_4$  színe erősen eltér a 12,5 m. kénsavas oldatétól. Míg az utóbbié intensív rózsaszín, addig az előbbié — amint azt már Moore (12) és Poma (13) is észlelték — kissé ibolyás árnyalatú. A  $\text{CoSO}_4$  oldékonysága tömény kénsavban nagyobb, mint 12,5 molarisban (11). Az alkalmazott 0,02 m. concentratio és 25 cm. csőhossz mellett a mérési pontosság 430—460, továbbá 620—740  $\text{m}\mu$  közt rendkívül csekély, ezért az abszorptios görbének a fenti hullámhosszakra eső részét csak



9. sz. ábra.

pontozva ábrázoltam. A láthatóban levő sávmaximuma erősen eltolódik a vörös felé, ezenkívül az infravörös határán új sáv jelenik meg. Vizsgálataim szerint a hőmérséklet változtatása az absorptios görbe jellegét lényegesen nem befolyásolja. Adataim 0,01 m.  $\text{CoSO}_4$  12,5 m. kénsavas oldatára vonatkoznak (8. sz. tábl., 3. sz. ábra). A  $\text{CoSO}_4$  concentratio ilyen megválasztása az oldékonyság által megszabott kényszerűségből történt (11). 620—740  $\text{m}\mu$ -ig E értékei annyira lecsökkentek, hogy a rendelkezésre álló cüvetékkal még közelítőleg pontos mérés sem volt

1. sz. táblázat.

$\text{m}\mu$	0·1 m. $\text{CoCl}_2$				1·5 m. $\text{CoCl}_2$		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	20 $\pm$ 2° C	75° C
430	0·93	0·96	—	1·08	1·09	1·08	1·14
440	1·43	1·50	1·59	1·63	1·59	1·66	1·76
460	2·81	2·91	3·12	3·12	3·06	3·09	3·43
480	3·60	3·75	4·03	4·18	3·96	4·05	4·69
500	4·49	4·62	4·85	4·99	4·95	5·07	5·76
520	4·40	4·62	5·05	5·30	4·99	5·23	6·38
540	2·70	2·96	3·55	3·85	3·22	3·59	5·14
560	1·18	1·42	1·75	2·14	1·48	1·84	3·12
580	0·473	0·568	0·778	0·880	0·633	0·802	1·71
600	0·344	0·367	0·432	0·518	0·410	0·463	1·02
620	0·306	0·324	0·357	0·398	0·343	0·368	0·801
640	0·272	0·293	0·333	0·360	0·298	0·325	0·740
660	0·213	0·246	0·286	0·324	0·245	0·276	0·756
680	0·154	0·186	0·228	0·270	0·174	0·215	0·693
700	0·099	0·130	0·166	0·203	0·117	0·153	0·518
720	0·067	0·087	0·121	0·155	0·076	0·100	0·272
740	—	—	0·10	0·13	0·063	0·088	0·188

végezhető. 75° C-on a  $\text{CoSO}_4$  oldékonysága oly csekély, hogy már a mérés kezdetén a 0,01 m. oldatból szilárd anyag válik ki, s így az absorptios görbét nem tudtam felvenni. Tapasztalatom szerint az oldat megvilágítása a kiválást gyorsítja.

A 9. sz. táblázatban a 0,1 m.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  10 m. salétromsavas oldatának E értékei vannak csoportosítva. A 4. sz. ábrán 0,1 m.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  vizes oldatának 25° C-on felvett színeképe mint alapgörbe szerepel. A salétromsavas közegben az absorptios görbe verticalis irányban tolódik el. A görbéknek hőmérséklet hatására történő elmozdulása hasonlít a híg vizes oldatban tapasztalt változáshoz. A különbség az, hogy a salétromsav con-

centratiojának a növelése a görbe további függőleges irányú eltolódását idézi elő (9. sz. tábl., 4. sz. ábra). Ezenkívül, a színeknek 460  $m\mu$  körül már vizes oldatokban is fellépő szerkezete még kifejezettebb lesz.

Az 5. sz. ábrában csoportosítottam a  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  és  $\text{CoCl}_2$  tiszta vizes oldatának szobahőmérsékleten felvett absorptios görbéit. Ugyancsak itt tüntettem fel az ultraibolyában mért E értékeket. Összehasonlítás kedvéért itt ábrázolom a leg-töményebb savas oldatok színeképét a megfelelő ultraibolya ré-

2. sz. táblázat.

$m\mu$	0.1 m. $\text{CoSO}_4$				1.5 m. $\text{CoSO}_4$		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	20 ± 2° C	75° C
430	0.89	0.91	0.96	1.03	0.95	0.92	0.99
440	1.37	1.43	1.52	1.61	1.45	1.47	1.61
460	2.71	2.90	3.04	3.15	2.89	3.04	3.12
480	3.54	3.69	3.99	4.21	3.66	3.87	4.33
500	4.43	4.55	4.85	4.99	4.57	4.75	5.16
520	4.34	4.65	5.01	5.32	4.48	4.80	5.52
540	2.70	3.04	3.56	3.88	2.69	3.16	4.15
560	1.11	1.42	1.64	2.05	1.14	1.33	2.24
580	0.462	0.579	0.717	0.877	0.457	0.525	0.963
600	0.339	0.370	0.412	0.516	0.336	0.375	0.526
620	0.304	0.323	0.361	0.400	0.294	0.324	0.397
640	0.272	0.297	0.314	0.367	0.253	0.291	0.363
660	0.211	0.245	0.272	0.329	0.198	0.238	0.332
680	0.153	0.187	0.214	0.282	0.148	0.182	0.275
700	0.098	0.122	0.156	0.218	0.093	0.123	0.208
720	0.070	0.085	0.104	0.160	0.058	0.083	0.145
740	—	—	—	0.156	0.052	0.055	0.123

szekkel kiegészítve. Mivel a  $\text{CoCl}_2$  sósavas oldatának az ultraibolyában levő, igen jellegzetes sávokat mutató görberészét az oldhatósági viszonyok folytán a leg-töményebb sósavas oldatban nem lehet meghatározni, ezért szemléltetés kedvéért a 10 m. HCl-at tartalmazó oldat absorptios görbáját ábrázoltam (az adatokat Gerendástól vettem át). Összehasonlítás céljából fel-tüntettem régebbi szerzők adatait is. Houston és munkatársai (5)  $\text{CoCl}_2$  esetében 330  $m\mu$ -nál maximumot mutatnak ki, míg méréseim szerint ugyanazon hullámhossz körül lapos minimum van. Hasonlóképen minimumról számol be Koczkás is (12). Viszont 262  $m\mu$ -nál méréseim szerint kis maximum van. Cobalt-

chlorid-, sulfat és perchlorat tiszta vizes oldatainál a 200—230  $m\mu$  körüli felszálló ágakban E értékei igen nagy mértékben eltérnek egymástól.  $\text{CoSO}_4$  17,8 m. kénsavas oldatánál a Schumann-féle ultraibolya határán E értékei feltűnően nőnek.

A 4., 5., 6. sz. táblázatok a 0,2 m.  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  és  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  tiszta vizes oldatainak E értékeit tartalmazzák. Ugyanazon hullámhossz és hőmérséklet mellett az E értékek mindhárom nicksónál jól egyeznek. A minimum környékén fellépő eltérések oka részben a gyenge absorptio miatt elkerülhetetlen mérési

3. sz. táblázat.

$m\mu$	0.1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$				1.5 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	75° C
430	0.97	0.98	1.00	1.06	0.97	1.14
440	1.47	1.49	1.56	1.65	1.52	1.83
460	2.86	2.98	3.05	3.27	2.94	3.40
480	3.60	3.75	3.89	4.14	3.76	4.51
500	4.50	4.60	4.78	4.92	4.66	5.31
520	4.40	4.57	4.92	5.20	4.54	5.61
540	2.73	2.94	3.35	3.73	2.75	4.08
560	1.04	1.33	1.68	2.02	1.15	2.14
580	0.454	0.557	0.684	0.877	0.487	0.932
600	0.348	0.357	0.408	0.493	0.363	0.494
620	0.309	0.333	0.341	0.394	0.319	0.393
640	0.272	0.304	0.328	0.374	0.279	0.367
660	0.222	0.252	0.285	0.329	0.219	0.328
680	0.157	0.192	0.224	0.272	0.151	0.269
700	0.105	0.134	0.156	0.215	0.093	0.189
720	0.074	0.097	0.121	0.161	0.059	0.144
740	0.067	0.088	—	0.147	0.052	0.116

hibákban keresendő, másrészt lehetséges, hogy igen kismértékű Co-szennyezések okozzák. Mivel a cobalto-ion absorptioja 510  $m\mu$  körül a nickel-ionénak kb. a százszorosa, ezért már 0,1—0,2 %-nyi szennyezés előidézhetheti a fenti eltéréseket.<sup>1</sup> Adataim jól egyeznek Kiss és munkatársai (2) adataival. A vörösben 660 és 720  $m\mu$ -nál mindhárom só esetében kimutattam a lapos mellékmaximumokat (2). A hőmérséklet emelése a 430—500  $m\mu$ -ig terjedő részben — amint azt már Houston és mun-

<sup>1</sup> Megemlíttem, hogy a kvalitatív vizsgálat alkalmával cobalto-iont nem találtam.

katársai (5) egyes hullámhosszak mellett megállapították, — növeli E értékeit. A maximumok és minimumok helyei kissé a vörös felé tolódnak el (6. sz. ábra).  $0^{\circ}$  C-on a 450 és 550  $m\mu$  körül új maximumok contourjai jelennek meg.

2,0 m.  $\text{NiSO}_4$  és  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  oldatok E értékei a vizsgált hőmérsékletek mellett jól egyeznek a 0,2 m. oldatban mért értékekkel. Kisebb eltérés csak 660—740  $m\mu$  közt mutatkozik. 2,0 m.  $\text{NiCl}_2$  oldat spectruma az azonos töménységű és hőmérsékletű sulfat és nitrat oldatéhoz képest  $0^{\circ}$  C-on kevésbé, míg

#### 4. sz. táblázat.

$m\mu$	0,2 m. $\text{NiCl}_2$				2,0 m. $\text{NiCl}_2$		
	$0^{\circ}$ C	$25^{\circ}$ C	$50^{\circ}$ C	$75^{\circ}$ C	$0^{\circ}$ C	$20 \pm 2^{\circ}$ C	$75^{\circ}$ C
430	1.02	1.28	1.54	1.89	1.14	1.52	2.65
440	0.523	0.672	0.852	1.07	0.591	0.822	1.53
460	0.304	0.350	0.393	0.480	0.330	0.385	0.615
480	0.097	0.119	0.148	0.207	0.116	0.153	0.285
500	0.036	0.043	0.052	0.066	0.0429	0.0537	0.0990
520	0.074	0.075	0.072	0.073	0.0745	0.0761	0.0752
540	0.129	0.127	0.120	0.122	0.132	0.129	0.113
560	0.188	0.184	0.180	0.187	0.189	0.183	0.170
580	0.343	0.332	0.330	0.345	0.342	0.337	0.316
600	0.633	0.617	0.646	0.610	0.606	0.605	0.559
620	1.06	1.02	1.03	1.04	1.02	1.03	0.976
640	1.55	1.52	1.58	1.55	1.53	1.51	1.49
650	1.84	1.87	1.89	1.91	1.75	1.88	1.82
680	1.83	1.80	1.88	1.93	1.78	1.92	1.98
700	1.98	1.96	2.05	2.11	1.94	2.07	2.16
720	2.09	2.09	2.18	2.31	2.02	2.25	2.35
740	1.90	—	—	2.25	1.87	2.05	2.30

$75^{\circ}$  C-on erősebben tolódik el a vörös felé. Helykimelés céljából csak ezen utóbbi görbét ábrázoltam, míg a többire vonatkozó adatok a 4., 5. és 6. sz. táblázatokban találhatók.

0,2 m.  $\text{NiCl}_2$  7,5 m.  $\text{HCl}$ -ban felvett görbéinek hőmérséklet emelésével a hosszú hullámok felé és egyidejűleg verticalis irányban való eltolódása igen kifejezett és teljesen azonos értelmű a Kiss és munkatársai (2) által a chlorion concentratio növelése esetén észlelt eltolódással. Ezenkívül megfigyelhető a görbe alakjának kisebbmértékű változása is. Az oldatok színe világos-zöldessárga; a színt a hőmérsékletváltozás észrevehetően nem befolyásolja.

Hasonló az eset a  $\text{NiSO}_4$  12,5 m. kénsavas oldatainál. Itt a hőmérséklet emelése a rövidhullámú részben az E értékeket növeli, míg a vörösből azoknak fokozatos csökkenése következik be (8. sz. tábl., 7. sz. ábra). A kis oldékonyság folytán (11) 480—600  $\text{m}\mu$  közt az extinciók annyira lecsökkentek, hogy pontos észlelés nem volt lehetséges.

Míg a 10 m. salétromsavas oldatban az alapgörbe függőleges irányban tolódik el (2), addig ugyanazon oldatnál a hőmérséklet hatása abban áll, hogy a deformált alapszínkép kis

5. sz. táblázat.

$\text{m}\mu$	0.2 m. $\text{NiSO}_4$				2.0 m. $\text{NiSO}_4$		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	20 ± 2° C	75° C
430	1.00	1.22	1.59	2.00	0.962	1.23	1.99
440	0.505	0.652	0.875	1.06	0.495	0.640	1.08
460	0.303	0.344	0.373	0.441	0.302	0.331	0.472
480	0.094	0.119	0.148	0.189	0.0988	0.120	0.207
500	0.035	0.045	0.050	0.062	0.0392	0.0406	0.0641
520	0.074	0.077	0.070	0.069	0.0770	0.0727	0.0685
540	0.130	0.130	0.122	0.117	0.135	0.129	0.117
560	0.188	0.180	0.164	0.165	0.198	0.191	0.178
580	0.345	0.333	0.339	0.340	0.359	0.349	0.335
600	0.614	0.620	0.639	0.639	0.632	0.656	0.619
620	1.05	1.08	1.06	1.10	1.08	1.08	1.05
640	1.61	1.57	1.53	1.60	1.58	1.59	1.59
660	1.85	1.80	1.88	1.88	1.73	1.87	1.98
680	1.85	1.82	1.89	1.92	1.66	1.84	2.01
700	1.99	1.98	2.03	2.06	1.82	2.01	2.18
720	2.10	2.10	2.19	2.25	1.98	2.10	2.40
740	1.88	—	—	—	1.82	1.93	2.33

mértékben egyidejűleg vízszintes és függőleges irányban tolódik el. A salétromsav-concentratio további növelésekor a görbe tovább mozdul el függőleges irányban (10. sz. tábl., 8. sz. ábra). A 9. sz. ábrában csoportosítottam a Ni-sók tiszta vizes és tömény savas oldatainak az ultraibolyában felvett absorptios spectrumait. A régebbi szerzők közül Houston és munkatársainak (5, 6) adatait tüntettem fel. Szerintük a  $\text{NiCl}_2$  és  $\text{NiSO}_4$  esetében a maximum 405  $\text{m}\mu$ -nál van, míg saját adataim szerint  $\text{NiCl}_2$ , illetőleg  $\text{NiSO}_4$  esetében 396, illetőleg 393  $\text{m}\mu$ -nál van a maximum; amit Koczás (12), illetőleg Ley és Heydbrink (13) adatai megerősítenek. Ez a maximum só- és kénsavas közegek-

ben különböző mértékben tolódik el a vörös felé és függőleges irányban.

### 5. Általános áttekintés.

Az abszorptios színekép keletkezése együtt jár a chromophor egyes elektronjai pályaenergiájának, továbbá az egész chromophor, vagy egyes részei rotációs- és rezgőmozgási energiájának quantumszerű megváltozásával. Ezen folyamatok lejátszódását a környező elektromos és mágneses terek, továbbá

### 6. sz. táblázat.

0·2 m. Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				2·0 m. Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
mμ	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	75° C
430	1·01	1·21	1·49	1·90	0·98	1·89
440	0·537	0·646	0·797	0·998	0·515	1·03
460	0·302	0·344	0·416	0·467	0·308	0·443
480	0·091	0·119	0·151	0·212	0·0993	0·196
500	0·032	0·045	0·053	0·074	0·0404	0·0615
520	0·071	0·078	0·073	0·080	0·0743	0·0680
540	0·128	0·130	0·124	0·123	0·137	0·117
560	0·186	0·186	0·180	0·197	0·201	0·184
580	0·346	0·351	0·339	0·360	0·372	0·347
600	0·699	0·646	0·646	0·636	0·673	0·654
620	1·08	1·03	1·03	1·07	1·15	1·11
640	1·60	1·57	1·57	1·55	1·65	1·55
660	1·86	1·82	1·87	1·97	1·74	2·01
680	1·88	1·83	1·85	1·98	1·66	2·05
700	1·98	1·97	2·03	2·16	1·82	2·22
720	2·09	2·10	2·19	2·36	1·95	2·41
740	1·95	—	—	2·23	1·80	2·27

a nyomás és hőmérséklet lényegesen befolyásolják. Elektrolitek abszorptios színeképe a kation és az anion színekéből tevődik össze (14). Mivel az oldószer részecskéi és az oldott ionok közelsége folytán a közöttük fellépő erőhatás igen nagy, ezért a quantumugrás zavartan folyik le. A kezdet- és végállapot energiakülönbsége erősen változik. Ennek következtében széles, elmosódott abszorptios sávok lépnek fel, melyeknek helyzete és szerkezete híven tükrözi vissza a közegben uralkodó elektrostatikus erőviszonyokat (15).

Oldatba vitt elektrolyt ionjai elektromos erőterükben megkötik az oldószer moleculáit. Az így bekövetkező solvatatio az



ion színeképét megváltoztatja. A híg vizes oldatban észlelhető színeképét önkényesen alapszíneképnek tekinthetjük (1, 2). Az oldószermolekulák megkötésénél az elektrostaticus erőkn kívül nagy szerepet játszanak az azoknál sokkal erősebb és homoeopolaris kötést létrehozó elektrodinamicus erők (16). Így a színekép megváltozását főképen a coordinatio övben az elektrodinamicus erők hatására végbemenő chemiai solvatio okozza.

Töményebb elektrolytoldatokban a chromophor ion körül az ellentétes töltésű ionok az elektrostaticus vonzás követke-

7. sz. táblázat.

$m\mu$	0.01 m. $\text{CoCl}_2$ + 6 m. $\text{HCl}$				0.2 m. $\text{NiCl}_2$ + 7.5 m. $\text{HCl}$			
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	25° C	50° C	75° C
430	0.90	0.78	2.12	0.49	3.16	4.06	5.11	6.34
440	1.58	1.52	2.78	0.96	1.88	2.51	3.27	4.62
460	3.39	3.49	4.16	2.70	0.684	0.975	1.38	1.97
480	4.96	5.40	5.98	4.82	0.326	0.441	0.628	0.938
500	6.56	7.11	7.60	7.18	0.116	0.163	0.226	0.402
520	7.33	8.03	9.17	9.59	0.079	0.087	0.117	0.171
540	5.66	6.82	8.62	10.4	0.113	0.101	0.105	0.115
560	3.23	4.57	6.92	10.5	0.164	0.146	0.140	0.129
580	1.52	3.16	7.73	17.3	0.284	0.256	0.240	0.218
600	1.20	4.51	17.9	46.1	0.522	0.473	0.445	0.406
620	2.17	10.4	38.9	90.4	1.11	0.794	0.741	0.717
640	2.36	10.6	40.0	98.1	1.41	1.25	1.19	1.21
660	3.26	15.5	56.5	138	1.86	1.72	1.34	1.76
680	3.25	15.7	56.5	141	2.14	2.04	2.07	2.19
700	2.80	14.1	52.5	126	2.28	2.21	2.28	2.44
720	0.54	2.71	12.3	28.7	2.49	2.48	2.51	2.65
740	0.12	0.53	—	4.2	2.85	—	—	—

tében ionburkot alkotnak (17). Nemesgáz configuratiojú chromophor ionoknál laza, gyorsan változó összetételű ioncsoportok keletkeznek. Ez esetben a Coulomb-féle erők a chromophor ion külső elektrongyűrűiben változásokat alig okoznak, csupán a Stark-hatás révén az elektronátmenetek valószínűségét befolyásolják. Ez az elnyelési színekép sávjainak kismértékű intenzitásváltozásában jut kifejezésre (18, 19). Nem nemesgáz configuratiojú chromophor ionoknál magasabb concentratio mellett associált ionpárok keletkeznek. Ez esetben az ion külső elektrongyűrűiben már változások állanak be, aminek megfelelően az elnyelési színekép eltéréseket mutat (20).

Erős elektrolytek töményebb oldataiban a chromophor körüli ionburoknak iondeformáló hatását is tekintetbe kell vennünk. Az iondeformatio a maximumok helyét tolja el, azonban a színek jellegét lényegesen nem befolyásolja (21). A magas ionconcentraciók mellett meginduló desolvatio szintén hozzájárul az alapszínkép megváltozásához (15). A dehydrationnal gyakran együtt haladó complexképződés az alapszínkép nagymértékű megváltozását okozza. A fényelnyelés folyamatában szerepet játszó elektronok pályae energiájában beálló változások

8. sz. táblázat.

0.01 m. $\text{CoSO}_4 + 12.5 \text{ m. H}_2\text{SO}_4$				0.02 m. $\text{NiSO}_4 + 12.5 \text{ m. H}_2\text{SO}_4$			
m $\mu$	0° C	25° C	50° C	0° C	25° C	50° C	75° C
430	0.57	0.81	0.95	3.11	3.37	3.99	4.51
440	1.04	1.27	1.37	1.75	2.05	2.56	2.96
460	2.76	3.04	3.26	0.668	0.700	0.879	1.06
480	4.47	5.10	5.19	0.37	0.36	0.36	0.37
500	5.99	6.68	6.64	—	—	—	—
520	7.32	8.12	8.19	—	—	—	—
540	6.53	7.67	8.10	—	—	—	—
560	4.22	5.29	5.85	—	—	—	—
580	1.83	2.61	3.19	—	—	—	—
600	0.469	1.09	1.39	0.37	0.29	—	—
620	—	0.53	0.63	0.626	0.522	—	—
640	—	—	—	1.01	0.908	0.738	0.643
660	—	—	—	1.48	1.34	1.19	1.12
680	—	—	—	1.63	1.55	1.36	1.38
700	—	—	—	1.85	1.74	1.56	1.53
720	—	—	—	2.24	2.14	1.99	1.95

következtében új sávok jelennek meg, melyeknek számából és helyzetéből a fényt elnyelő chromophor szerkezetére vonatkozólag bizonyos következtetések vonhatók le (14). A complexek alkotórészeinek kötése részben electrostaticus, részben homoeopolaris természetű (22, 23).

Az elnyelési színkép hőmérséklet okozta megváltozásával sokan foglalkoztak (14). Gázok moleculaspectrumánál a hőmérséklet emelésével az absorptios sávok kiszélesednek, intenzitásuk a nagyobb hullámhosszak felé növekedik (14). Oldott anyagok absorptios sávjai a hőmérséklet emelésekor általában a vörös felé tolódnak el. Herzfeld (24) szerint a fellépő változások a gázspectrumoknál tapasztalható jelenségekkel analogoknak

tekinthetők. Bonyolultabbak a viszonyok az ion-dipolus esetén, amikor is az oldószerrel való kölcsönhatások erősek. A koordinációs övben kötött részek ugyanis állandó hőmozgásban vannak. Ha a solvatio exotherm folyamat, akkor a hőmérséklet növelésével a kötés erőssége csökken. Ez esetben a színképnek a hőmérséklet hatására bekövetkező megváltozása nagyrészt desolvatációs jelenség. Erre vonatkozólag példaként Lederle (25) vizsgálatait említem meg. Szerinte a halogenionok elektronaffinitási színképében egyes sávoknak a hőmérsékletemelés

9. sz. táblázat.

0·1 m. Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 10 m. HNO <sub>3</sub>				0·2 m. Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 10 m. HNO <sub>3</sub>		
mμ	0° C	25° C	50° C	0° C	25° C	50° C
430	1·32	1·34	1·38	1·13	1·51	1·75
440	2·11	2·11	2·16	0·634	0·821	0·993
460	3·90	4·14	4·36	0·351	0·426	0·452
480	4·95	5·24	5·56	0·118	0·151	0·207
500	5·99	6·25	6·55	0·052	0·054	0·076
520	5·84	6·25	6·55	0·091	0·080	0·084
540	3·68	4·22	5·01	0·144	0·132	0·110
560	1·60	2·09	2·51	0·218	0·202	0·200
580	0·643	0·867	1·12	0·406	0·382	0·377
600	0·451	0·509	0·625	0·750	0·713	0·700
620	0·385	0·407	0·481	1·25	1·21	1·19
640	0·338	0·367	0·439	1·85	1·76	1·75
660	0·270	0·309	0·390	2·15	2·07	2·09
680	0·198	0·234	0·324	2·11	2·05	2·09
700	0·137	0·170	0·254	2·26	2·19	2·26
720	0·098	0·117	0·193	2·38	2·30	2·40
740	—	—	0·172	2·17	2·23	2·20

által a nagyobb hullámhosszak felé való erős eltolódásánál az elektronok lehasításához szükséges energia csökkenésén kívül jelentős szerepet játszik a hidratációs energiának a változása is. A hőmérséklet emelése ugyanis gátolja a víz-dipolusok orientációját.

Módosulnak a viszonyok, ha erős elektrolytek tömény oldatában vizsgáljuk az elnyelési színképnek hőmérséklet hatására bekövetkező változását. Itt is tekintetbe kell vennünk a koncentrációtól függő, de a hőmérséklettől nagymértékben függetlennek vehető Stark-hatás és iondeformatio mellett a hőmérséklettel erősen változó dehydratációt. Kortüm (26) idevonat-

kozó vizsgálatai szerint tömény elektrolytoldatokban az optikai hatás túlnyomórészt a hidratációs erőknek hőmérséklet hatására bekövetkező változásától függ. Igen bonyolult képet kapunk akkor, ha a dehidratációt nyomon követi a komplexképződés. Itt a hőmérséklet változtatása nemcsak az említett erőt befolyásolja, hanem egyszersmind eltolja a különböző szerkezetű komplexek közti egyensúlyt is, amelyekre vonatkozólag általában csak annyit mondhatunk, hogy a hőmérséklet

10. sz. táblázat.

- 1) 0.01 m.  $\text{CoCl}_2 + 12.4$  m.  $\text{HCl}$  2) 0.02 m.  $\text{CoSO}_4 + 17.8$  m.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 3) 0.1 m.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 14.5$  m.  $\text{HNO}_3$  4) 0.06 m.  $\text{NiCl}_2 + 12.6$  m.  $\text{HCl}$   
 5) 0.02 m.  $\text{NiSO}_4 + 17.7$  m.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6) 0.2 m.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 14.5$  m.  $\text{HNO}_3$

$m\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
430	0.21	(0.18)	1.57	11.6	7.78	1.79
440	1.30	(0.30)	2.54	10.4	6.99	0.964
460	0.77	1.11	5.06	5.83	3.34	0.473
480	1.39	3.30	6.51	2.67	1.15	0.187
500	3.73	5.57	7.73	1.37	0.572	0.066
520	5.88	8.39	8.01	0.580	0.32	0.084
540	7.51	9.87	5.62	0.259	—	0.133
560	7.92	9.18	2.88	0.169	—	0.210
580	23.2	6.37	1.25	0.172	—	0.405
600	119.	2.72	0.659	0.247	—	0.765
620	353.	1.05	0.496	0.391	—	1.32
640	384.	(0.36)	0.421	0.718	—	1.89
660	535.	(0.15)	0.357	1.19	—	2.27
680	545.	(0.16)	0.292	1.72	—	2.29
700	510.	(0.22)	0.214	2.32	—	2.42
720	88.9	(0.32)	0.159	2.84	—	2.61
740	8.6	(0.39)	—	—	—	2.48

emelése mindig az endotherm folyamat útján létrejövő komplexnek képződését segíti elő. A következőkben kísérleti eredményeimet a fenti megfontolások értelmében kívánom megvilágítani.

A Co- és Ni-ionok vizes oldatban a hatos coordinációs szám szerint hidratáltak. Cobalto-sók híg oldatainak elnyelési színeképét igen sok régebbi szerző is a  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ -ionnak tulajdonítja (27). Brintzinger és Ratanarat dialisissebességi (28), míg Bose és Datta mágneses momentummérési (29) a cobalto és nickel ion hatos coordinációs számmal bír.

## 11. sz. táblázat.

Anyag	m $\mu$
A zárjelben levő szám az oldat hőmérsékletét jelzi.	
0.1 m. $\text{CoCl}_2$	max. 509(0), 510(25), 512(50), 513(75)
1.5 m. $\text{CoCl}_2$	max. 510(0), 262, 518(20), 530(75) min. 332(20)
0.1 m. $\text{CoSO}_4$	max. 510(0), 512(25), 513(50), 513(75)
1.5 m. $\text{CoSO}_4$	max. 510(0), 512(20), 514(75)
0.1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	max. 510(0), 511(25), 513(50), 513(75)
1.5 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	max. 510(0), 514(75)
2.1 m. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	max. 512(20)
0.01 m. $\text{CoCl}_2$ + 6 m. $\text{HCl}$	max. 517, 623, 663, 690(0), 523, 623, 663, 692(25) 527, 623, 667, 689(50), 530, 624, 664, 690(75) min. 595(0), 584(25), 567(50), 560(75)
0.01 m. $\text{CoCl}_2$ + 12.4 m. $\text{HCl}$	max. 530, 623, 662, 690(20) min. 466, 550(20)
0.01 m. $\text{CoSO}_4$ + 12.5 m. $\text{H}_2\text{SO}_4$	max. 523(0), 527(25), 530(50)
0.02 m. $\text{CoSO}_4$ + 17.8 m. $\text{H}_2\text{SO}_4$	max. 544(20)
0.1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ + 10 m. $\text{HNO}_3$	max. 510(0), 510(25), 511(50)
0.1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ + 14.5 m. $\text{HNO}_3$	max. 512(20)
0.2 m. $\text{NiCl}_2$	max. 660, 712(0), 660, 716(25), 664(50), 665, 724(75) min. 499(0), 501(25), 506(50), 509(75)
2.0 m. $\text{NiCl}_2$	max. 660, 687(0), 396, 664, 687(20) min. 499(0), 502(20), 515(75)
0.2 m. $\text{NiSO}_4$	max. 657, 716(0), 658, 718(25), 661, 720(50), 662(75) min. 499(0), 501(25), 504(50), 508(75)
2.0 m. $\text{NiSO}_4$	max. 657, 720(0), 393, 664, 717(20), 662, 720(75) min. 499(0), 499(20), 508(75)
0.2 m. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	max. 652, 720(0), 661, 722(25), 665(50), 665, 722(75) min. 500(0), 502(25), 503(50), 508(75)
2.0 m. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	max. 657, 720(0), 662, 720(75) min. 499(0), 508(75)
2.0 m. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	max. 393, 657(20) min. 499(20)
0.2 m. $\text{NiCl}_2$ + 7.5 m. $\text{HCl}$	min. 517(0), 524(25), 533(50), 546(75)
0.06 m. $\text{NiCl}_2$ + 12.6 m. $\text{HCl}$	max. 429(20) min. 570(20)
0.02 m. $\text{NiSO}_4$ + 17.7 m. $\text{H}_2\text{SO}_4$	max. 428(20)
0.2 m. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 10 m. $\text{HNO}_3$	max. 656, 718(20), 663, 720(25), 658, 698(50) min. 498(0), 503(25), 507(50)
0.2 m. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 14.5 m. $\text{HNO}_3$	max. 658, 720(20) min. 506(20)

A mérések szerint a 200—740  $m\mu$  közti színeképben a vizsgált sóknál több absorptios maximum, illetőleg minimum lép fel. Mivel a láthatóban a vizsgált sók anionjainak számottevő absorptioja nincs, ezért kétségtelen, hogy a fellépő absorptiót tisztán a hidratált kation okozza. Annak eldöntése, hogy a Schumann-ultraibolya határán jelentkező felszálló görberész melyik chromophorhoz tartozik, legcélszerűbb a sók perchlorat-jait vizsgálni (30). Már Fajans és Joos (31) rámutatnak ugyanis arra, hogy a perchlorat ion igen kevésbé komplexképző. Mivel Fromherz és Menschick mérései szerint a perchlorat ionnál  $\log E$  értéke már 200  $m\mu$ -nál  $-0,7$  alá süllyed, ezért a cobalt és nickel ion absorptiójára igen kevésbé hat. Tehát a perchlorat oldatban észlelt felszálló görberész a cobalt, illetőleg a nickel ion elektronaffinitási színeképéhez tartozik, míg a hosszúhullámú ultraibolyában, ill. a láthatóban lévő sávokat azon elektronok pályaenergiajának változása okozza, amelyek a coordinatio- övben a chemiai hidratatio révén (16) a víz-dipolusokat elektrodinamikusan megkötik (42).

A chloridok és sulfatok töményebb oldataiban 200 és 360  $m\mu$  között az alapszíneképtől tapasztalható eltérés oka részben deformatio hatásban, részben pedig — különösen a chloridoknál — ionassotiatio és chloro-complex képződésében keresendő. A sulfat- (32) és chlor ionok (30) absorptióját a kérdéses hullámhosszak mellett elhanyagolhatjuk.

A cobalt- és nickelsók híg oldatainak absorptios görbéi a látható részben a hőmérséklet hatására az aniontól ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ) függetlenül teljesen azonos értelemben változnak. A cobaltosók 510 és a nickelsók 400  $m\mu$  körüli sávjának a hosszabb hullámok felé való assymetricus kiszélesedése Jones és Strong (7) szerint általános jelenségnek látszik: valószínűleg a hőmérsékletnek az absorbeáló  $[Co(H_2O)_6]^{++}$  chromophor chemiai hidratatiojára gyakorolt hatásának tekinthető (25). Híg oldatokban a komplexképződés oly kismértékű, hogy ennek a hőmérséklet hatására bekövetkező megváltozásával az észlelt hatás nem értelmezhető.  $0^\circ C$ -on a nickelsók elnyelési színeképének 450 és 550  $m\mu$ -nál tapasztalható kissé kifejezettebb szerkezete összefüggésben áll azzal a kísérleti ténnyel, hogy míg magasabb hőmérsékleten az absorptios-sávok kiszélesednek, a szerkezetük lassan megszűnik, addig alacsony hőmérsékleten a sá-

vok összetevőikre esnek szét. Erre vonatkozólag megemlítem Houstonnak szilárd praseodym-, neodym-, erbium- és uranylsókra (33), továbbá Shibata-nak és Harai-nak (34) cobalto- és nickelsók acetonos oldataira vonatkozó vizsgálatait.

$\text{CoCl}_2$ -oldatok elnyelési színeképek a concentratio- és hőmérsékleti hatásokra bekövetkező nagyobb változásait feltétlenül complex-képződésnek kell tulajdonítanunk. Erre mutatnak a vörösben fellépő új maximumok. A complex ion szerkezetére és a fényabsorptio mechanizmusára vonatkozó irodalmi adatok eltérőek. A régebbi kutatók (27) és Brdička (8) szerint a complex ion összetétele a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  képletnek felel meg. A kék színt Fajans és Joos (31) deformatio elméletéből kiindulva úgy magyarázza, hogy a cobalto ion a megkötött chor ionok elektrópályáit deformálja. Spacu és Murgulescu (35) a  $\text{CoCl}_2$ -concentratio növelésével az elnyelési színekben beálló változásokat a hatos coordinatio szám szerint felépített — vízmolekulákat és chlor ionokat változó számban tartalmazó — complexek egymás utáni felléptével értelmezik. Rámutatnak egyuttal arra az eshetőségre is, hogy a színek megváltozását nem dissociált  $\text{CoCl}_2$ -molekulák keletkezésével is értelmezhetjük.

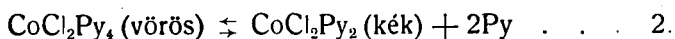
A sósav tartalmú  $\text{CoCl}_2$ -oldatban beálló színváltozást több szerző vizsgálta. Míg a régebbiek (27) meglegszenek a vörösben fellépő absorptiora való utalással, addig Hill és Howell (37) kimutatják a vörösben levő sáv szerkezetét is. Brode és Morton (10) a  $\text{CoCl}_2$  tömény sósavas oldatának színeképeiben a látható részben levő extinctio maximumok rezgésszámai közt állandó frequentiadifferentiát állapítanak meg. Howell és Jackson (38) pedig a sósav concentratio és az E max.-ok értéke közti összefüggések elemzése révén arra következtetnek, hogy a 695 és 666  $m\mu$ -nál levő sávok a cobalt fő, míg a 620 és 610  $m\mu$ -nál levők a cobalt mellékvegyértékeihez tartoznak. Más oldalról világítják meg a  $\text{CoCl}_2$ -nak a sósavas oldatban való színváltozását Yajnik és Uberoy (39), továbbá Howell (40) belső suroldási és sűrűségi mérései.

Új szempontból magyarázzák Kiss és Gerendás (42, 43) sajtó alatt levő dolgozatukban a  $\text{CoCl}_2$  színváltozásának a mechanizmusát. Míg a régebbi szerzők a különféle közegekben észlelt kék szín keletkezését a négyes coordinatio szám szerint felépített complex létrejöttével értelmezik, addig Kiss és

Gerendás az elnyelési színeképek részletes elemzése alapján a kék oldatok színeképeit két típusba sorolja: az egyiknél 680, a másikonál 610  $m\mu$  körül széles, összetett sáv van. Elméleti megfontolásai szerint a két sáv létrejöttét a  $[\text{CoX}_4\text{L}_2]$ , illetőleg  $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$  komplexek okozzák, ahol L az oldószermolekulát, X pedig egyéb megkötött molekulát, illetőleg iont jelent. A kétféle komplexben uralkodó elektronkötések erősségének a különbözősége érthetővé teszi a maximumok eltérő hullámhosszát. A 680 és 610  $m\mu$ -nál fellépő strukturált sávoknak változó sósavconcentratiók melletti viselkedéséből mindkét fajta komplexnek egyidejű jelenlétére következtetnek.

Brdička szerint (8) a  $\text{CoCl}_2$ -oldat színeképe hőmérséklet, illetőleg a  $\text{CoCl}_2$  koncentrációjának változtatása esetén azonos módon változik meg. Ugyancsak azonos jellegű a hőmérséklet és a koncentráció változtatásának hatása Datta szerint (41). Viszont Howell (40) viscosimetriás és sűrűségi mérései alapján kimutatja, hogy a  $\text{CoCl}_2$  sósavas oldatában a színváltozás mechanizmusa más a sósavconcentráció változásánál, mint a hőmérséklet emelésénél. Eddigi spectrophotometriás méréseim ezen nézetét annyiban látszanak alátámasztani, hogy a  $\text{CoCl}_2$  sósavas oldatának elnyelési színeképében egyes sávok másképpen viselkednek hőmérséklet hatására, mint a koncentráció változásánál (2. sz. ábra).

A hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező színváltozás mechanizmusának kiderítésére szolgáló eljárást közöl Rohde és Vogt (9). A fenti szerzők pyridines közegben az alábbi egyensúlyt vizsgálták



Hogy a hőmérséklet emelése csakugyan ezen reactionegyenlet értelmében hat, azt szerintük az a körülmény igazolja, hogy ha a vörösben levő E max. értékekből számolt egyensúlyi állandót a

$$Q = RT_1 T_2 (\ln K_2 - \ln K_1) / (T_2 - T_1) \quad 3.$$

egyenletbe helyettesítjük, a két módosulat átváltozási hőjére oly Q értéket kapunk, mely jól egyezik a fenti módosulatok Hieber és Mühlbauer (44) calorimetriás mérései által meghatározott oldáshőinek a különbségével. Hasonló vizsgálatok sósavas oldat esetében nem vezetnének célhoz, mivel a különböző



hőmérsékletben felvett görbéknek nincs közös metszéspontjuk. Ez arra vall, hogy itt több mint kétféle módosulat áll egymással egyensúlyban. A kérdés megoldásához talán közelebb visz, ha a hőmérséklet hatását más sósavconcentratiók mellett, továbbá az ultraibolya területén is vizsgálni fogjuk.

$\text{NiCl}_2$  esetén Kiss és munkatársai (2) megállapították, hogy a chlor ion concentratio növelésével a görbék mindinkább erősödő kétirányú eltolódását a dehydratatioval párhuzamosan haladó komplexképződés okozza. Vizsgálataim szerint nagy eltolódások lépnek fel az ultraibolyában is. Mivel azonban új maximumok sem a láthatóban, sem az ultraibolyában nem jelennek meg, ezért a coordinatios szám megváltozása itt nem valószínű. A görbéknek nincs állandó metszéspontjuk, ami arra vall, hogy több, mint kétféle complex keletkezik. Az eddigi mérések alapján azonban nem dönthető el, hogy a chloro complex képződése hány phasisban megy végbe. A cobalttal ellentétben itt azonos hőmérséklet változások kisebb hatást váltanak ki. Hogy a legtöményebb sósavas oldatban felvett görbe határspectrum-e; azt a hőmérséklet változtatásával lehetne eldönteni. Azonban a sósav nagy tensioja miatt a kérdés vizsgálata nehézségekbe ütközik.

A közepes töménységű kénsavas oldatban fellépő változás Kiss és Gerendás (2) vizsgálatai szerint jórészt dehydratatio eredménye. Az általam ugyanezen oldatban kimutatott és a vizes oldatokban talált változással kb. azonos nagyságrendű hőmérsékleti hatás a hydratatis erők további változásának a következménye. A tömény kénsavban fellépő nagyobb eltérés oka Ley és Heydbrink (13) szerint dehydratatio lenne. Kiss és munkatársai (2) nyomán fel kell vennünk, hogy a dehydratatiót nyomon követi a sulfat ionoknak a coordinatios zónába való behatolása.

10 m. salétromsavas oldatban a hőmérséklet hatására bekövetkező változások jórészt iondeformatiora és Stark-hatásra vezethetők vissza. Az elérhető legmagasabb salétromsav concentratio mellett a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -nál észlelhető változást az előbbi hatások mellett valószínűleg dehydratatio okozza.

### *Zusammenfassung.*

Es wurde der Einfluss der Temperatur zwischen 0° und 75° C auf die Absorptionsspectren von Kobalt- und Nickel-Verbindungen im gut sichtbaren Gebiete des Spectrums (430—740  $m\mu$ ) untersucht. Bei wässerigen und in konzentrierten Salz- und Schwefelsäurelösungen bei Zimmertemperatur wurden die Absorptionsspectren auch im ultravioletten Gebiete des Spectrums (200—430  $m\mu$ ) aufgenommen.

Als Bezugsspectren dienten die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spectren von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . Die in Perchloratlösungen beobachteten und an der Grenze des Schumannschen Ultravioletts liegenden aufsteigenden Kurwenäste entsprechen den Elektronaffinitätenspectren der Co- und Ni-Ionen. Die im sichtbaren Gebiete in verdünnten wässerigen Lösungen gemessenen Absorptionsbanden gehören zu den, die coordinative Bindung zwischen den Kobalt- und Nickel-Ionen, bzw. Wassermolekülen vermittelnden Elektronen.

Bei erhöhter Temperatur werden so in wässerigen, wie in salz- und schwefelsäuren Lösungen die Absorptionsmaxima nach längeren Wellen verschoben, bzw. die Absorptionsbände verbreitert. Dies verursacht die, durch den Temperaturwächsel hervorgerufene Änderung der Hydratationsenergie.

Bei mittleren Concentrationen der Schwefel- und Salpetersäure hat man mit den Dehydratations und Deformationseinflüssen zu rechnen. In hochkonzentrierter Schwefelsäure beginnt die Bildung der Sulfato-Complexe.

In salzsäuren Lösungen wird die als Folge der Temperaturveränderung auftretende Extinktionsänderung von der Komplexbildung, bzw. von der Verschiebung des Gleichgewichtes der verschiedenen Komplexe verursacht. Die Komplexbildung muss ein endothermer Vorgang sein. Die bisherigen Untersuchungen geben auf den Aufbau der Komplexe keinen klaren Aufschluss.

## Irodalom (Literatur).

1. Kiss Á. és Gerendás M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1934) 124.
2. Kiss Á., Boér P. és Gerendás M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1935) 259.
3. F. F. Martens és F. Grünbaum, Ann. Physik, 12 (1903) 939.
4. Kiss Á. és Gerendás M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1935) 272. 5 (1936).
5. R. A. Houston és A. R. Brown, Proc. Roy. Soc. Edinb. 31 (1911) 521. 32 (1912) 50.
6. R. A. Houston, Phys. Z. 14 (1913) 424.
7. H. C. Jones és W. Strong, Amer. Chem. Journ. 45 (1910) 1.
8. R. Brdička, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 2 (1930) 545.
9. Ing. Rohde und E. Vogt, Z. phys. Chem. B. 15 (1932) 353.
10. W. R. Brode és R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. London, A. (1928) 118.
11. G. Montemartini et L. Losana, L'Industria. Chim. 4 (1928) 199.
12. I. v. Koczka, Z. Phys. 59 (1930) 278.
13. H. Ley und W. Heydbrink, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 287.
14. H. Ley, Handb. d. Phys. XXI. (1929).
15. F. Weigerth, Z. phys. Chem. 102 (1922) 416. G. Scheibe, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58 (1925) 598.
16. H. Ulich, Handb. und Jahrb. d. chem. Phys. 6 (1933) 186.
17. H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, (1932).
18. H. Fromhertz und W. Menschick, Z. phys. Chem. B. 7 (1930) 439.
19. H. Diamond und H. Fromhertz, Z. phys. Chem. B. 9 (1930) 289.
20. H. Fromhertz, Z. Elektrochem. 37 (1931) 553.
21. G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. B. 6 (1929) 287.
- R. Samuel und seine mitarbeiter, Z. phys. Chem. B. 22 (1933) 431.
22. H. Lessheim, Jul. Meyer und R. Samuel, Z. Phys. 43 (1927) 199. Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 253.
23. R. Samuel und M. Uddin, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 423.
24. K. F. Herzfeld, Phys. Z. 22 (1921) 544.
25. E. Lederle, Z. phys. Chem. B. 10 (1930) 121.
26. G. Kortüm, Z. phys. Chem. B. 30 (1935) 317.
27. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin, System No. 58 A. (1932) 489.
28. H. Brintzinger und Ch. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 113.
29. D. M. Bose és Datta, Z. Phys. 80 (1933) 376.
30. H. Fromhertz und W. Menschick, Z. phys. Chem. B. 3 (1929) 1.
31. K. Fajans und G. Joos, Z. Phys. 23 (1924) 1.
32. H. Ley und B. Arends, Z. phys. Chem. B. 15 (1932) 311.

33. *R. A. Houston*, Ann. Physik, 21 (1906) 535.
34. *J. Shibata és K. Harai*, Journ. Chem. Soc. Japan, 56 (1935) 1.
35. *G. Spacu und J. G. Murgulescu*, Z. phys. Chem. A. 170 (1934) 62.
36. *R. Hill und O. R. Howell*, Phil. Mag. 6. 48 (1924) 845.
37. *G. Deniges*, Compt. Rend. 183 (1926) 55.
38. *O. R. Howell és A. Jackson*, Proc. Roy. Soc. London, A. 142 (1933) 587.
39. *N. A. Yajnik és R. L. Uberoy*, Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 808.
40. *O. R. Howell*, Journ. Chem. Soc. (1927) 163. (1929) 162.
41. *S. Datta*, Science and Culture, 1 (1935) 113.
42. *Kiss Á. és Gerendás M.*, Z. anorg. allg. Chem. (Sajtó alatt).
43. *Kiss Á.*, Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.
44. *W. Hieber und F. Mühlbauer*, Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 97.

Dolgozatom a m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem általános és szervetlen vegytani intézetében készítettem.

A tanítvány legmélyebb tiszteletével és hálájával mondok köszönetet ezuton is az Intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak nagybecsű tanácsaiért és állandó szíves útbaigazításáért, mellyel lehetővé tette munkám befejezését.

Szeged, 1936.

